

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-055553

(43)Date of publication of application : 26.02.2003

(51)Int.Cl. C08L 83/07
C08K 3/00
C08K 7/16
F16C 13/00
H01B 1/20
H01B 1/24
//(C08L 83/07
C08L 83/05)

(21)Application number : 2001-247641 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.08.2001 (72)Inventor : MEGURIYA NORIYUKI
NAKAMURA TSUTOMU

(54) SEMICONDUCTIVE ROLL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a semiconductive roll which has an extremely small variation in electric resistance in a semiconductive region, and whose electric resistance is not changed by molding conditions and is stable.

SOLUTION: This semiconductive roll is obtained by forming a layer of a semiconductive cured product of a liquid silicone rubber composition on a metal core. The liquid silicone rubber composition comprises (A) a liquid organopolysiloxane having at least 2 alkenyl groups and a viscosity of $\leq 100,000$ mPa.s at 25°C, (B) a liquid organohydrogenpolysiloxane having at least 3 SiH groups and a viscosity of $\leq 1,000$ mPa.s at 25°C, (C) spherical silicone elastomer particles having an average particle size of 0.1-100 μm , (D) a conductive material and (E) an addition reaction catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) Contain in a monad at least two alkenyl radicals combined with a silicon atom. Liquefied organopolysiloxane whose viscosity in 25 degrees C is 100,000 or less mPa-s : At least three hydrogen atoms combined with a silicon atom are contained in the 100 weight (sections B) monad. liquefied ORGANO hydrogen polysiloxane: whose viscosity in 25 degrees C is 1,000 or less mPa-s -- spherical silicone elastomer particle: whose 0.1 - 30 weight section (C) mean particle diameter is 0.1-100 micrometers -- 5 - 200 weight (section D) conductivity ingredient: -- The (amount E) addition-reaction catalyst which sets resistance between rodding and a hardened-material-layer front face to 1x10³ to 1x10¹⁰ ohms: The half-electric conduction roll characterized by coming to form the half-conductivity hardened material layer of a liquefied silicone rubber constituent in rodding at the room temperature containing the amount of catalysts.

[Claim 2] The half-electric conduction roll according to claim 1 which is one sort as which a conductive ingredient is chosen from conductive carbon black, a conductive zinc white, and conductive titanium oxide, or two sorts or more.

[Translation done.]

h

g cg b

eb cg e e h

g

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the half-electric conduction roll in which the electrical resistivity stabilized in the half-electric conduction field (103-1010ohm) is shown.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, various conductive rubber which blended the conductive ingredient with the rubberlike substance in which electric insulation is shown is known, for example, blends carbon black etc. as a conductive ingredient, and the conductive rubber which made electric resistance the range of 10-1 - 102 ohm-cm is applied in the large field. On the other hand, although it excels in thermal resistance, cold resistance, and weatherability and is mostly used as electric insulation rubber, the silicone rubber which is one of the electric insulation rubberlike substance is adding a conductive ingredient like other rubberlike substance, and is put in practical use also as conductive rubber. Moreover, as an approach of stabilizing resistance, addition of silicone powder is known as indicated by JP,3-195752,A.

[0003] In this case, it is frequently used from the electrical resistivity of silicone rubber being reduced to 103 - 1010 ohm-cm extent by the class and fill of that conductive ingredient, without what mixed various metal powders, such as carbon black, graphite, silver, nickel, and copper, the thing which processed various non-conductive fine particles and a staple fiber front face with metals, such as silver, the carbon fiber, the metal fiber, etc. as a conductive ingredient added to conductive silicone rubber, for example spoiling the unique property which silicone rubber has.

[0004] However, when conductive carbon black, such as KETCHIEN black and acetylene black, was blended with silicone rubber, in a half-electric conduction field called 103 - 1010 ohm-cm, it was difficult for the variation in electrical resistivity to become very large, and to stabilize electrical resistivity. This is considered to be because for distribution of carbon to change with process conditions remarkably.

[0005] However, in recently, as rubber covered rolls, such as the electrification roll in the components, especially dry type copying machine of OA equipment, a transfer roller, a development roll, a paper feed roll, a fixing roll, a pressure roll, an electric discharge roll, a cleaning growl, and an oil spreading roll, the need for a half-electric conduction roll increases, there is little electrical resistivity fluctuation in a half-electric conduction field, and, for this reason, the half-electric conduction roll in which the stable electrical resistivity is shown is called for.

[0006] This invention was made in view of the above-mentioned situation, and fluctuation of the electrical resistivity in a half-electric conduction field is very narrow, and it aims at offering the half-electric conduction roll which is stable, without electrical resistivity being influenced by the process condition.

[0007]

[The means for solving a technical problem and the gestalt of implementation of invention] The liquefied organopolysiloxane of the specific viscosity which has the alkenyl radical combined with a

silicon atom in the (A) monad as a result of repeating examination wholeheartedly, in order that this invention person may attain the above-mentioned purpose, (B) The liquefied ORGANO hydrogen polysiloxane of the specific viscosity which has in a monad the hydrogen atom combined with a silicon atom, (C) a spherical silicone elastomer particle, (D) conductivity ingredient, and the silicone rubber constituent containing (E) addition reaction catalyst When it is low and it excels in a moldability, and viscosity fabricates and hardens not causing the trouble at the time of shaping of deformation of rodding, such as an aluminum shaft, etc., and this silicone rubber constituent and forms a half-conductivity hardened material layer on rodding This hardened material layer is set to a half-electric conduction field (103-1010ohm) as electric resistance between rodding and this hardened material layer front face. The variation in electric resistance gives the stable electrical resistivity of double or less figures, the knowledge of the half-electric conduction roll of the Takayasu quality which fitted the developer especially for this reason being obtained is carried out, and it came to make this invention.

[0008] Therefore, this invention contains at least two alkenyl radicals combined with a silicon atom in the (A) monad. Liquefied organopolysiloxane whose viscosity in 25 degrees C is 100,000 or less mPa-s : At least three hydrogen atoms combined with a silicon atom are contained in the 100 weight (sections B) monad. liquefied ORGANO hydrogen polysiloxane: whose viscosity in 25 degrees C is 1,000 or less mPa-s -- spherical silicone elastomer particle: whose 0.1 - 30 weight section (C) mean particle diameter is 0.1-100 micrometers -- 5 - 200 weight (section D) conductivity ingredient: -- The (amount E) addition-reaction catalyst which sets resistance between rodding and a hardened-material-layer front face to 1x103 to 1x1010 ohms: Offer the half-electric conduction roll characterized by coming to form the half-conductivity hardened material layer of a liquefied silicone rubber constituent in rodding at the room temperature (25 degrees C) containing the amount of catalysts.

[0009] Hereafter, lessons is taken from this invention and it explains in full detail further. The (A) component of this invention is liquefied organopolysiloxane which contains in a monad at least two alkenyl radicals combined with a silicon atom. As this organopolysiloxane, what is shown with the following average empirical formula (1) can be used.

[0010] $R1aSiO(4-a)/2$ -- (1)

the inside of a formula, and the carbon numbers 1-12 the same [R1] or of a different kind -- it is the monovalence hydrocarbon group of unsubstituted [of 1-8], or a permutation preferably. a -- 1.5-2.8 -- it is the positive number of the range of 1.8-2.5 preferably.

[0011] As the above R1 here A methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, Butyl, an isobutyl radical, tert-butyl, a pentyl radical, a neopentyl radical, Alkyl groups, such as a hexyl group, a cyclohexyl radical, an octyl radical, a nonyl radical, and a decyl group, Aryl groups, such as a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, and a naphthyl group, benzyl, Aralkyl radicals, such as a phenylethyl radical and a phenylpropyl radical, a vinyl group, An allyl group, a propenyl radical, an isopropenyl radical, a butenyl group, a hexenyl radical, A part or all of a hydrogen atom of alkenyl radicals, such as a cyclohexenyl group and an octenyl group, and these radicals A fluorine atom, although what was permuted by halogen atoms, such as a bromine atom and a chlorine atom, a cyano group, etc., for example, a chloro methyl group, a chloropropyl radical, a BUROMO ethyl group, a triphloropropyl group, a cyano ethyl group, etc. are mentioned -- all -- it is desirable that 90% or more of R1 is a methyl group.

[0012] Furthermore, at least two of R1 pieces need to be an alkenyl radical (for the things of carbon numbers 2-8 to be 2-6 desirable still more preferably, and for it to be a vinyl group especially preferably.).

[0013] As for especially the content of this alkenyl radical, it is desirable among organopolysiloxane to consider as 5.0×10^{-6} - 1.0×10^{-3} mol/g 1.0×10^{-6} to 5.0×10^{-3} mol/g. If there are few amounts of an alkenyl radical than 1.0×10^{-6} mol/g, bridge formation is inadequate, and there is a possibility of it becoming gel, and crosslinking density becoming high too much if [than 5.0×10^{-3} mol/g] more, and becoming weak rubber. In addition, this alkenyl radical may be combined with both, even if it has combined with the silicon atom of a chain end and has combined with the silicon atom in the middle of a chain.

[0014] Although it is desirable to have the straight chain-like structure blocked by the Tori ORGANO siloxy radical with which the structure of the organopolysiloxane of this invention consists of a repeat of the JIORUGANO siloxane unit a principal chain part is fundamentally indicated to be by R₁₂SiO_{2/2}, and chain both ends are indicated to be by R₁₃SiO_{1/2}, you may be the letter structure of branching, cyclic structure, etc. partially. Moreover, this organopolysiloxane is liquefied at a room temperature (25 degrees C), and 100,000 or less mPa-s of that viscosity is 100 - 50,000 mPa-s preferably at 25 degrees C. If viscosity is too high, the electrical resistivity stabilized in the half-electric conduction field will not be obtained.

[0015] The (B) component of this invention constructs a bridge into a monad by the alkenyl radical and hydrosilylation addition reaction which are a liquefied ORGANO hydrogen polysiloxane containing at least three hydrogen atoms (Si-H radical) combined with a silicon atom, and the Si-H radical in a molecule combined with the silicon atom in the (aforementioned A) component, and acts as a curing agent for stiffening a constituent. As this ORGANO hydrogen polysiloxane, what is shown with the following average empirical formula (2) can be used.

[0016]

R₂bHcSiO_{(4-b-c)/2} -- (2)

the inside of a formula, and R₂ -- carbon numbers 1-12 -- it is the monovalence hydrocarbon group of unsubstituted [of 1-8], or a permutation preferably. 0.7-2.1c of b are 0.001-1.0, and b+c is a positive number which fills 0.8-3.0.

[0017] Although what was illustrated by R₁, and the same thing can be mentioned as a monovalence hydrocarbon group of R₂ here, what does not have an aliphatic series partial saturation radical (alkenyl radical) is desirable, and a methyl group, a phenyl group, and a triphloropropyl group are desirable especially. Moreover, b is a positive number with which it is desirable, 0.01-1.0, and b+c are desirable, and 0.8-2.0c fill 1.0-2.5 preferably.

[0018] The ORGANO hydrogen polysiloxane of this invention has preferably 3-100 hydrogen atoms (Si-H radical) combined with 3-50 silicon atoms in [at least three] a monad.

[0019] As for especially the content of this Si-H radical, it is desirable among the ORGANO hydrogen polysiloxane to make 0.001-0.017 mols /into 0.002 - 0.015 mol/g g. If there are few amounts of a Si-H radical than 0.001 mol/g, bridge formation is inadequate, and there is a possibility of it becoming gel, and crosslinking density becoming high too much if [than 0.017 mol/g] more, and becoming weak rubber. In addition, the hydrogen atom combined with this silicon atom may be located in any in the middle of a chain end and a chain, and may be located in both.

[0020] As the above-mentioned ORGANO hydrogen polysiloxane Both-ends trimethylsiloxy radical blockade methyl hydrogen polysiloxane, A both-ends trimethylsiloxy radical blockade dimethylsiloxy methyl hydrogen siloxane copolymer, Both-ends dimethyl hydrogen siloxy radical blockade dimethylpolysiloxane, A both-ends dimethyl hydrogen siloxy radical blockade dimethylsiloxy methyl hydrogen siloxane copolymer, A both-ends trimethylsiloxy radical blockade methyl hydrogen siloxane diphenyl siloxane copolymer, A both-ends trimethylsiloxy radical blockade methyl hydrogen siloxane diphenyl siloxane dimethylsiloxy copolymer, (CH₃) The copolymer which consists of the copolymer and 2(CH₃) HSiO_{1/2} unit which consist of 2HSiO_{1/2} unit and SiO_{4/2} unit, SiO_{4/2} unit, and 3(C₆H₅) SiO_{3/2} unit is mentioned.

[0021] Moreover, the molecular structure of this ORGANO hydrogen polysiloxane may be which structure of the shape of a straight chain, the letter of branching, annular, and a three-dimensions mesh. Moreover, the number of the silicon atoms in a monad (polymerization degree) has 2-300, especially about four to 150 desirable thing. Furthermore, this ORGANO hydrogen polysiloxane is liquefied at a room temperature (25 degrees C), and 1,000 or less mPa-s of that viscosity is 0.1 - 500 mPa-s preferably at 25 degrees C.

[0022] in addition, the loadings of this ORGANO hydrogen polysiloxane -- the (A) component 100 weight section -- receiving -- 0.1 - 30 weight section -- it is 0.3 - 20 weight section preferably.

Moreover, the amount of the silicon atomic union hydrogen atom in the (B) component to the alkenyl radical combined with the silicon atom in the (A) component (Si-H radical) is a mole ratio, and can also

usually blend the loadings of this ORGANO hydrogen polysiloxane in 0.3-10.0, and the amount preferably set to 0.5-5.0.

[0023] As a spherical silicone elastomer particle of the (C) component of this invention, the mean particle diameter uses 0.1-100 micrometers of things which are 0.5-40 micrometers preferably. While the less than 0.1-micrometer particle of mean particle diameter is difficult to manufacture, if the addition effectiveness is fully hard to be acquired and exceeds 100 micrometers, the mechanical strength of a rubber hardened material will be spoiled. In addition, it can ask for this mean particle diameter as a weighted mean value (or median size) in the particle-size-distribution measurement for example, by laser optical diffraction etc.

[0024] In this case, if a spherical silicone elastomer particle is the hardened material (for example, silicone elastic body (elastomer) hardened material of the shape of rubber which a hardenability organopolysiloxane constituent comes to harden according to bridge formation) of the organopolysiloxane which has the above-mentioned mean particle diameter, in any way, there is no limit in that class, grade, the manufacture approach, etc., and it can use a proper thing for them. in addition, the thing which means the almost globular form granular object in this (C) component which does not have an angle as it is "spherical" -- it is -- not necessarily -- true -- a spherical thing is not meant.

[0025] As a spherical silicone elastomer particle, although not limited, especially specifically A hardenability organopolysiloxane constituent is stiffened in a 230-300-degree C spray dryer. How (JP,59-96122,A) to obtain a granular silicone elastomer, Or a hardenability organopolysiloxane constituent, For example, the organopolysiloxane constituent of the addition reaction mold which consists of vinyl group content organopolysiloxane and an ORGANO hydrogen polysiloxane is emulsion-ized so that a surface active agent may be used underwater and an emulsion particle may serve as particle size of 20 micrometers or less. Although the platinum system catalyst for addition reactions is added and a spray dry front stirrup can use what was obtained by approaches, such as an approach (JP,62-257939,A) of stiffening the organopolysiloxane contained in this emulsion particle by spray dry termination What made the emulsion vinyl group content organopolysiloxane and the ORGANO hydrogen polysiloxane using the surface active agent, was made to carry out an addition reaction according to a platinum system catalyst, was hardened, and was manufactured especially is desirable.

[0026] In addition, what processed that front face by the silane, the siloxane, etc. beforehand in the middle of manufacture of ***** can also be used as this elastomer particle (for example, the silicone rubber / resin composite particle in which the silicone resin layer (namely, silicone resin layer of three-dimensions network structure) was formed on the front face of a rubber-like silicone elastomer particle).

[0027] As for the amount of the spherical silicone elastomer particle used, it is desirable to be the 5 - 200 weight section and to make a spherical silicone elastomer particle into the 10 - 150 weight section especially to the organopolysiloxane 100 weight section of the above-mentioned (A) component. If there are few loadings of a spherical silicone elastomer particle than the above-mentioned rate, the addition effectiveness will not be acquired, but if the above-mentioned rate is exceeded, the mechanical strength of a hardened material will fall.

[0028] As a conductive ingredient of the (D) component of this invention, it is good to use together one sort or two sorts or more in conductive carbon black, a conductive zinc white, and conductive titanium oxide.

[0029] Here, furnace black, channel black, etc. which what is usually regularly used by the conductive rubber constituent could use it as conductive carbon black, for example, were heat-treated at acetylene black, KONDAKUTIBU furnace black (CF), super KONDAKUTIBU furnace black (SCF), extra KONDAKUTIBU furnace black (XCF), KONDAKUTIBU channel black (CC), and the elevated temperature that is about 1,500 degrees C can be mentioned.

[0030] As acetylene black, specifically Electrification acetylene black (DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make), SHAUNI gun acetylene black (SHAUNI gun chemical company make) etc. As KONDAKUTIBU furnace black, conch NEKKUSU CF (continental carbon company make) The Balkan Peninsula C (Cabot Corp. make) etc. as super KONDAKUTIBU furnace black Conch NEKKUSU SCF (continental carbon company make) The Balkan Peninsula SC (Cabot Corp. make) etc. as extra

KONDAKUTIBU furnace black Asahi HS-500 (Asahi carbon company make), Balkan Peninsula XC-72 (Cabot Corp. make) etc. is illustrated for KOURAKKUSUL (Degussa make) etc. as KONDAKUTIBU channel black. Moreover, the KETCHIEN black EC which is a kind of furnace black, or KETCHIEN black EC-600JD (all are KETCHIEN black international company make) can also be used.

[0031] In addition, among these, since an impurity content has the secondary structure structure which progressed few tops, acetylene black is excellent in conductivity, and it is especially used suitably in this invention. Moreover, the KETCHIEN black EC in which the conductivity which was excellent also in the low fill from the specific surface area which stood high is shown, KETCHIEN black EC-600JD, etc. can be used preferably.

[0032] The loadings of the conductive ingredient of the above-mentioned (D) component are an amount which sets especially to 1×10^4 to 1×10^8 ohms 1×10^3 to 1×10^{10} ohms of resistance between the hardened material layer front face of this silicone rubber constituent, and rodding in which this hardened material layer is formed. Specifically, it is desirable 0.5 - 50 weight section and to make the addition of the above-mentioned conductive carbon black into 1 - 20 weight section especially to the organopolysiloxane 100 weight section of the (A) component mentioned above. The electric resistance between the hardened material layer front faces and rodding which will be obtained if an addition may be unable to acquire desired conductivity under in the 0.5 weight section and exceeds 50 weight sections may be set to less than 103 ohms, and may not serve as a half-electric conduction field made into the purpose.

[0033] Moreover, as a conductive zinc white, the conductive zinc white by Honjo Chemical is used suitably, and, specifically, the electric resistance of 105 - 1010 ohm-cm can be acquired for this 103 to 1010 ohm-cm as a volume resistivity of a hardened material layer especially preferably the 30 - 300 weight section and by adding the 50 - 250 weight section still more preferably. Especially the thing for which conductivity may be unable to be acquired if there are few additions than 30 weight sections, a dynamics property may be remarkably worsened on the other hand if the 300 weight sections are exceeded, and an addition is made into the 100 - 250 weight section for this reason is desirable.

[0034] Furthermore, as conductive titanium oxide, ET-500W (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) can be mentioned, for example. In this case, as for a basic presentation, it is desirable to have doped Sb to TiO₂ and SnO₂. In addition, the addition is the same as the addition of the conductive zinc white mentioned above.

[0035] (E) As an addition reaction catalyst of a component, platinum metal system catalysts, such as platinum system catalysts, such as a reactant of platinum black, the 2nd platinum of chlorination, chloroplatinic acid, chloroplatinic acid, and monohydric alcohol, a complex of chloroplatinic acid and an olefin, and platinum bis-acetoacetate, a palladium system catalyst, and a rhodium system catalyst, are mentioned. In addition, the loadings of this addition reaction catalyst are the amount of catalysts, and it is usually desirable to blend especially about 1-500 ppm 0.5-1,000 ppm to the sum total of (A) and the (B) component as a part for a metal.

[0036] It responds to the above-mentioned silicone rubber constituent at the need. A silica hydrogel (water silicic acid), Reinforcement nature silica bulking agents, such as silica aerogel (silica-mist silica), Bulking agents, such as clay, a calcium carbonate, the diatom earth, and a titanium dioxide, low-molecular siloxane ester, Addition mixing of the various carbon functional silanes for raising heat-resistant improvers, such as dispersants, such as a silanol, for example, diphenyl silane diol etc., ferrous oxide, cerium oxide, and octylic acid iron, and an adhesive property and fabrication nature and the halogenated compound to which fire retardancy is made to give may be carried out.

[0037] As a silicone rubber layer which makes it come to harden the liquefied silicone rubber constituent of this invention, it usually has a desirable volume resistivity that it is what has the electric resistance of the half-electric conduction field of 1×10^4 - 1×10^8 ohm-cm extent more preferably 1×10^3 to 1×10^{10} ohm-cm preferably 1×10^3 to 1×10^{11} ohm-cm at the point of obtaining the half-electric conduction roll with which it has the predetermined resistance between the above mentioned rodding and hardened material layer front faces.

[0038] As for especially the liquefied silicone rubber constituent of this invention, it is desirable that the

range of 100-100,000poise (10 - 10,000 Pa-s) of viscosity in 25 degrees C is 200-50,000poise (20 - 5,000 Pa-s) from viewpoints, such as a moldability and workability. Since the viscosity of a constituent is high, when rubber elasticity or reinforcement required of less than 100poise as a half-electric conduction roll may not be obtained, viscosity is too high and there is a possibility that shaping troubles, such as deformation of rodding, may occur, at the time of shaping, it is difficult to make a process condition regularity, and the electrical resistivity stabilized in the half-electric conduction field is not obtained.

[0039] Although the half-electric conduction roll of this invention forms the half-conductivity hardened material layer (silicone rubber layer) of the above-mentioned silicone rubber constituent in rodding, the quality of the material of rodding, a dimension, etc. can be suitably selected in this case according to the class of roll. Moreover, shaping of a silicone rubber constituent and the hardening method can also be selected suitably, for example, it can fabricate by approaches, such as injection molding, transfer molding, injection molding, and coating, and hardens with heating.

[0040] Moreover, the half-electric conduction roll of this invention may prepare a fluororesin layer in the periphery of a silicone rubber layer further. In this case, a fluorine system resin layer is formed with a fluorine system resin coating material, a fluorine system resin tube, etc., and covers the above-mentioned silicone rubber layer.

[0041] As a fluorine system resin coating material, a latex, die ERURA tex (the Daikin Industries, LTD. make, fluorine system latex), etc. of polytetrafluoroethylene resin (PTFE) are mentioned here, for example. Moreover, PFA is [especially among these] desirable, although a commercial item can be used, for example, polytetrafluoroethylene resin (PTFE), the tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer resin (PFA), the fluoride ethylene-polypropylene copolymer resin (FEP), polyvinylidene fluoride resin (PVDF), the Pori polyvinyl fluoride, etc. are mentioned as a fluorine system resin tube.

[0042] In addition, this half-conductivity hardened material layer (silicone rubber layer) Usually, 0.2-100mm, are formed in the thickness of 0.5-50mm, and it is effective that resistance with the front face and rodding is 1x10³ to 1x10¹⁰ohms, and the silicone rubber layer of this invention is especially set in the range of the above-mentioned resistance. Since the variation in electric resistance is less than double figures, it is suitable as semi-conducting layers, such as an electrification roll especially in a developer, a transfer roller, a development roll, and a paper feed roll.

[0043]

[Effect of the Invention] It does not cause shaping troubles, such as deformation of rodding, at the time of shaping, but is excellent in a moldability, a vulcanization property, and rubber elasticity while the electrical resistivity in a half-electric conduction field was not influenced by the process condition and the half-electric conduction roll of this invention has stable variation very few.

[0044]

[Example] Although an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not limited to the following example. In addition, in the following examples, the section shows the weight section.

[0045] The dimethylpolysiloxane (polymerization degree 500) 100 section by which an example 1 and the [example 1 of comparison] both ends were blocked by the dimethyl vinyl siloxy radical, The fumed silica (product R-972 made from Japanese Aerosil) and the spherical silicone elastomer particle KMP594 (the particle diameter of 3-10 micrometers) whose specific surface area is 110m²/g and by which hydrophobing processing was carried out It puts into the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make and the amount planetary mixer which shows acetylene black (DIN a turnip rack HS- 100, DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make) in Table 1. After continuing churning for 30 minutes, the methyl hydrogen polysiloxane (polymerization degree 17, Si-H radical weight 0.0060 mol/g) which has a Si-H radical in both ends and a side chain as a cross linking agent further The 1.7 sections, The silicone rubber constituent was obtained for churning continuously [the ethynyl cyclohexanol 0.05 section and the platinum catalyst (1% of Pt concentration) 0.1 section were added as a reaction control agent, and / for 15 minutes].

[0046] Next, primer No.101 A/B for addition reaction mold liquefied silicone rubber (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) was applied to the front face of an aluminum shaft with a diameter [of 10mm] x die length of 300mm, this aluminum shaft was fixed in metal mold, the above-mentioned silicone rubber constituent was filled up with 10kg/cm² in metal mold, heat hardening was carried out at 150 degrees C for 30 minutes, postcure was carried out at 180 more degrees C for 2 hours, and the silicone rubber covered roll with a diameter of 20mm was obtained. Troubles, such as deformation of an aluminum shaft, did not arise at the time of shaping, and the profile irregularity of the obtained roll was high enough, and actual use was able to be presented with it as it was. The result of having measured the hardness and the electrical property of this roll is shown in Table 1.

[0047] The electrical property contacted the roll 1 to the electrode 3 with a width of face [as shown in drawing 1] of 7mm, and measured resistance between an electrode 3 and the roll rodding 2. 20 measurement was carried out to shaft orientations and evaluated the variation. As for 100V and the resistance measuring instrument 4, the measurement electrical potential difference used ADVANTEST Digital Ultra-high-resistance meter R8340.

[0048] The dimethylpolysiloxane (polymerization degree 500) 100 section by which examples 2 and 3 and the [example 2 of comparison] both ends were blocked by the dimethyl vinyl siloxy radical, The fumed silica (product R-972 made from Japanese Aerosil) and the spherical silicone elastomer particle KMP594 (the particle diameter of 3-10 micrometers) whose specific surface area is 110m²/g and by which hydrophobing processing was carried out The Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make and a conductive zinc white (made in Honjo Chemical), or white conductivity titanium oxide ET-500W (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) are put into the amount planetary mixer shown in Table 1. After continuing churning for 30 minutes, the methyl hydrogen polysiloxane (polymerization degree 17, Si-H radical weight 0.0060 mol/g) which has a Si-H radical in both ends and a side chain as a cross linking agent further The 1.7 sections, The silicone rubber constituent was obtained for churning continuously [the ethynyl cyclohexanol 0.05 section and the platinum catalyst (1% of Pt concentration) 0.1 section were added as a reaction control agent, and / for 15 minutes].

[0049] Next, primer No.101 A/B for addition reaction mold liquefied silicone rubber (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) is applied to the front face of an aluminum shaft with a diameter [of 10mm] x die length of 300mm. This silicone rubber constituent is filled up with 5kg/cm² in metal mold between the PFA tubes with a thickness of 50 micrometers and aluminum shafts which carried out priming of the inside. Heat hardening was carried out at 150 degrees C for 30 minutes, postcure was carried out at 180 more degrees C for 2 hours, and the PFA resin covering silicone rubber covered roll with an outer-diameter [of 20mm] x die length of 250mm was obtained. Troubles, such as deformation of an aluminum shaft, did not arise at the time of shaping, and the profile irregularity of the obtained roll was high enough, and actual use was able to be presented with it as it was. The result of having measured the hardness and the electrical property of this roll by the same approach as an example 1 is shown in Table 1.

[0050] The methylvinyl polysiloxane 100 section of the shape of crude rubber in which a fluidity does not have the average degree of polymerization which consists of 99.85 mol % of the [example 3 of comparison] dimethylsiloxane units, and 0.15 mol % of methylvinyl siloxane units at about 8,000 room temperature, The fumed silica (product R-972 made from Japanese Aerosil) and the spherical silicone elastomer particle KMP594 (the particle diameter of 3-10 micrometers) whose specific surface area is 110m²/g and by which hydrophobing processing was carried out It puts into the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make and the amount planetary mixer which shows acetylene black (DIN a turnip rack HS-100, DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make) in Table 1. After continuing churning for 30 minutes, the silicone rubber constituent was obtained for churning continuously [2, the 5-dimethyl -2, and 5-di-tert-butyl peroxide hexane which are organic peroxide further were added, and / for 15 minutes].

[0051] Next, primer No.18B for peroxide hardening mold silicone rubber (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) is applied to the front face of an aluminum shaft with a diameter [of 10mm] x die length of 300mm. Although fixed this aluminum shaft in metal mold, filled up the above-mentioned silicone rubber constituent with 80kg/cm² in metal mold, heat hardening was carried out at 180 degrees C for 30

minutes, postcure was carried out at 180 more degrees C for 2 hours and the silicone rubber covered roll with a diameter of 20mm was obtained. Constituent viscosity was high and the trouble which an aluminum shaft transforms at the time of shaping often occurred. Moreover, profile irregularity is low (a field is), and the obtained roll needed to grind the front face for actual use. The result of having measured the hardness and the electrical property of a roll which were acquired by the same approach as an example 1 is shown in Table 1.

[0052]

[Table 1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
R-972	5	8	8	5	8	8
KMP594	20	30	50	2		20
アセチレンプラック	3			3		4
導電性亜鉛華		100			100	
ET-500W			100			
ロール硬度 (JIS A)	38	45	50	40	48	50
抵抗 (Ω)	$1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$	$5 \times 10^6 \sim 7 \times 10^7$	$4 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$	$1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8$	$5 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9$	$5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$

From the result shown in Table 1, what blended the spherical silicone elastomer particle (examples 1-3) showed the electric resistance value stabilized more in the half-electric conduction field compared with what does not blend this elastomer particle, or the thing (examples 1 and 2 of a comparison) which carried out little combination, and it was checked that the variation is about single figure. Moreover, as compared with the time (example 3 of a comparison) of using millable rubber (methylvinyl polysiloxane of the shape of crude rubber without a fluidity), it was what is excellent in a moldability and is excellent also in the engine performance as a roll.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-55553

(P2003-55553A)

(43)公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 L 83/07
C 0 8 K 3/00
7/16
F 1 6 C 13/00

識別記号

F I

C 0 8 L 83/07
C 0 8 K 3/00
7/16
F 1 6 C 13/00

テ-マ-ト⁸(参考)

3 J 1 0 3
4 J 0 0 2
5 G 3 0 1

B

E

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号

特願2001-247641(P2001-247641)

(22)出願日

平成13年8月17日 (2001.8.17)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 魁谷 典行

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 半導電ロール

(57)【要約】

【解決手段】 (A) アルケニル基を少なくとも2個含有し、25°Cでの粘度が100,000 mPa·s以下である液状オルガノポリシロキサン

(B) Si-H基を少なくとも3個含有し、25°Cでの粘度が1,000 mPa·s以下である液状オルガノハイドロジエンポリシロキサン

(C) 平均粒子径が0.1~100 μmの球状シリコンエラストマー粒子

(D) 导電性材料

(E) 付加反応触媒

を含有する液状シリコーンゴム組成物の半導電性硬化物層を芯金に形成してなる半導電ロール。

【効果】 本発明によれば、半導電領域での電気抵抗率が成形条件によって左右されず、かつバラツキが極めて少なく安定している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一分子中にケイ素原子に結合するアルケニル基を少なくとも2個含有し、25°Cでの粘度が100,000 mPa·s以下である液状オルガノポリシロキサン: 100重量部
 (B) 一分子中にケイ素原子に結合する水素原子を少なくとも3個含有し、25°Cでの粘度が1,000 mPa·s以下である液状オルガノハイドロジエンポリシロキサン: 0.1~30重量部
 (C) 平均粒子径が0.1~100 μmの球状シリコーンエラストマー粒子: 5~200重量部

(D) 導電性材料: 芯金と硬化物層表面との間の抵抗を $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10} \Omega$ とする量

(E) 付加反応触媒: 触媒量を含有する室温で液状のシリコーンゴム組成物の半導電性硬化物層を芯金に形成してなることを特徴とする半導電ロール。

【請求項2】 導電性材料が導電性カーボンブラック、導電性亜鉛華及び導電性酸化チタンから選ばれる1種又は2種以上である請求項1記載の半導電ロール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導電領域(10³~10¹⁰ Ω)で安定した電気抵抗率を示す半導電ロールに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、電気絶縁性を示すゴム状物質に導電性材料を配合した導電性ゴムは種々知られており、例えば導電性材料としてカーボンブラック等を配合し、電気抵抗を10⁻¹~10² Ω·cmの範囲にした導電性ゴムが、広い分野で応用されている。一方、電気絶縁性ゴム状物質の一つであるシリコーンゴムは、耐熱性、耐寒性、耐候性に優れ、電気絶縁性ゴムとして多く利用されているが、他のゴム状物質と同様に導電性材料を添加することで、導電性ゴムとしても実用化されている。また、抵抗値を安定化する方法としては、特開平3-195752号公報に記載されている通り、シリコーンパウダーの添加が知られる。

【0003】 この場合、導電性シリコーンゴムに添加する導電性材料としては、例えばカーボンブラックやグラファイト、銀、ニッケル、銅等の各種金属粉、各種非導電性粉体や短纖維表面を銀等の金属で処理したもの、炭素纖維、金属纖維などを混合したものが、シリコーンゴムがもつ特異な特性を損なうことなくその導電性材料の種類および充填量によりシリコーンゴムの電気抵抗率を10³~10¹⁰ Ω·cm程度まで低下させ得ることから頻繁に使用されている。

【0004】 しかしながら、シリコーンゴムにケッテンブラック、アセチレンブラック等の導電性カーボンブラックを配合した場合、10³~10¹⁰ Ω·cmという

半導電領域では電気抵抗率のバラツキが極めて大きくなり、電気抵抗率を安定化させることは困難であった。これは成形条件によりカーボンの分散が著しく変化することが原因であると考えられる。

【0005】 ところが、最近においては、OA機器の部品、特に乾式複写機における帶電ロール、転写ロール、現像ロール、紙送りロール、定着ロール、加圧ロール、除電ロール、クリーニングロール、オイル塗布ロール等のゴムロールとして、半導電ロールの必要性が高まり、

10 このため半導電領域での電気抵抗率変動が少なく、安定した電気抵抗率を示す半導電ロールが求められている。

【0006】 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、半導電領域での電気抵抗率の変動が極めて狭く、電気抵抗率が成形条件に左右されずに安定している半導電ロールを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、(A) 一分子中にケイ素原子に結合するアルケニル

20 基を有する特定粘度の液状オルガノポリシロキサン、

(B) 一分子中にケイ素原子に結合する水素原子を有する特定粘度の液状オルガノハイドロジエンポリシロキサン、(C) 球状シリコーンエラストマー粒子、(D) 導電性材料、(E) 付加反応触媒を含有するシリコーンゴム組成物が、粘度が低く、成形性に優れ、アルミシャフト等の芯金の変形等の成形時のトラブルを引き起こさないこと、またこのシリコーンゴム組成物を成形、硬化して芯金上に半導電性硬化物層を形成することにより、該硬化物層は芯金と該硬化物層表面との間の電気抵抗とし

30 て10³~10¹⁰ Ωの半導電領域において、電気抵抗のバラツキが2桁以下という安定した電気抵抗率を与え、このため特に現像装置に適した高安定性の半導電ロールが得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0008】 従って、本発明は、(A) 一分子中にケイ素原子に結合するアルケニル基を少なくとも2個含有し、25°Cでの粘度が100,000 mPa·s以下である液状オルガノポリシロキサン: 100重量部

(B) 一分子中にケイ素原子に結合する水素原子を少なくとも3個含有し、25°Cでの粘度が1,000 mPa·s以下である液状オルガノハイドロジエンポリシロキサン: 0.1~30重量部

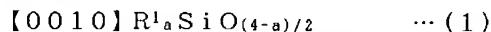
(C) 平均粒子径が0.1~100 μmの球状シリコーンエラストマー粒子: 5~200重量部

(D) 導電性材料: 芯金と硬化物層表面との間の抵抗を $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10} \Omega$ とする量

(E) 付加反応触媒: 触媒量を含有する室温(25°C)で液状のシリコーンゴム組成物の半導電性硬化物層を芯金に形成してなることを特徴とする半導電ロールを提供する。

50 【0009】 以下、本発明につき更に詳述する。本発明

の(A)成分は、一分子中にケイ素原子に結合するアルケニル基を少なくとも2個含有する液状オルガノポリシロキサンである。このオルガノポリシロキサンとしては、下記平均組成式(1)で示されるものを用いることができる。



(式中、R¹は同一又は異種の炭素数1～12、好ましくは1～8の非置換又は置換の一価炭化水素基である。aは1.5～2.8、好ましくは1.8～2.5の範囲の正数である。)

【0011】ここで、上記R¹としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、ネオベンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子、臭素原子、塩素原子等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したもの、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、ブロモエチル基、トリフロロプロピル基、シアノエチル基等が挙げられるが、全R¹の90%以上がメチル基であることが好ましい。

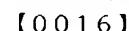
【0012】更に、R¹のうち少なくとも2個はアルケニル基(炭素数2～8のものが好ましく、更に好ましくは2～6であり、特に好ましくはビニル基である。)であることが必要である。

【0013】このアルケニル基の含有量は、オルガノポリシロキサン中 $1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 、特に $5.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ とすることが好ましい。アルケニル基の量が $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ より少ないと架橋が不十分でゲル状になってしまることがあり、また $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ より多いと架橋密度が高くなりすぎて、脆いゴムとなってしまう恐れがある。なお、このアルケニル基は分子鎖末端のケイ素原子に結合していても、分子鎖途中のケイ素原子に結合していても、両者に結合していてもよい。

【0014】本発明のオルガノポリシロキサンの構造は基本的に主鎖部分が $R^{12}SiO_{2/2}$ で示されるジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端が $R^{13}SiO_{1/2}$ で示されるトリオルガノシロキシ基で封鎖された直鎖状構造を有することが好ましいが、部分的には分岐状構造、環状構造等であってもよい。また、このオルガノポリシロキサンは、室温(25°C)で液状であり、その粘度は25°Cで $100,000 \text{ mPa \cdot s}$ 以下、好ましくは $100 \sim 50,000 \text{ mPa \cdot s}$ である。粘度が高すぎると、半導電領域で安定した電気抵抗

率が得られない。

【0015】本発明の(B)成分は、一分子中にケイ素原子に結合する水素原子(Si-H基)を少なくとも3個含有する液状オルガノハイドロジエンポリシロキサンであり、分子中のSi-H基が前記(A)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基とヒドロシリル化付加反応により架橋し、組成物を硬化させるための硬化剤として作用するものである。このオルガノハイドロジエンポリシロキサンとしては、下記平均組成式(2)で示されるものを用いることができる。



(式中、R²は炭素数1～12、好ましくは1～8の非置換又は置換の一価炭化水素基である。bは0.7～2.1、cは0.001～1.0であり、かつb+cは0.8～3.0を満たす正数である。)

【0017】ここで、R²の一価炭化水素基としては、R¹で例示したものと同様のものを挙げることができるが、脂肪族不飽和基(アルケニル基)を有しないものが好ましく、特に、メチル基、フェニル基、トリフロロプロピル基が好ましい。また、bは好ましくは0.8～2.0、cは好ましくは0.01～1.0、b+cは好ましくは1.0～2.5を満たす正数である。

【0018】本発明のオルガノハイドロジエンポリシロキサンは、一分子中に少なくとも3個、好ましくは3～100個、より好ましくは3～50個のケイ素原子に結合した水素原子(Si-H基)を有するものである。

【0019】このSi-H基の含有量は、オルガノハイドロジエンポリシロキサン中 $0.001 \sim 0.017 \text{ mol/g}$ 、特に $0.002 \sim 0.015 \text{ mol/g}$ とすることが好ましい。Si-H基の量が 0.001 mol/g より少ないと架橋が不十分でゲル状になってしまることがあり、また 0.017 mol/g より多いと架橋密度が高くなりすぎて、脆いゴムとなってしまう恐れがある。なお、このケイ素原子に結合した水素原子は分子鎖末端、分子鎖の途中のいずれに位置していてもよく、両方に位置するものであってもよい。

【0020】上記オルガノハイドロジエンポリシロキサンとしては、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジエンシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジエンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジエンシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジエンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジエンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、(CH₃)₂HSiO_{1/2}単位とSiO_{4/2}単位とからなる共重合体、

$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位と $(CH_3)_3SiO_{3/2}$ 単位とからなる共重合体等が挙げられる。

【0021】また、このオルガノハイドロジエンポリシリコサンの分子構造は、直鎖状、分岐状、環状、三次元網目状のいずれの構造であってもよい。また、分子中のケイ素原子の数（重合度）は2～300、特に4～150程度のものが好ましい。更に、このオルガノハイドロジエンポリシリコサンは、室温（25°C）で液状であり、その粘度は25°Cで1,000mPa·s以下、好ましくは0.1～500mPa·sである。

【0022】なお、このオルガノハイドロジエンポリシリコサンの配合量は、(A)成分100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは0.3～20重量部である。また、このオルガノハイドロジエンポリシリコサンの配合量は、(A)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基に対する(B)成分中のケイ素原子結合水素原子(Si-H基)の量がモル比で、通常0.3～10.0、好ましくは0.5～5.0となる量で配合することもできる。

【0023】本発明の(C)成分の球状シリコーンエラストマー粒子としては、その平均粒子径が0.1～100μm、好ましくは0.5～40μmであるものを使用する。平均粒子径が0.1μm未満の粒子は、製造が困難であると共に、その添加効果が十分に得られ難く、100μmを超えるとゴム硬化物の機械的強度が損なわれる。なお、この平均粒子径は、例えばレーザー光回折法による粒度分布測定における重量平均値（又はメジアン径）等として求めることができる。

【0024】この場合、球状シリコーンエラストマー粒子は、上記平均粒子径を有するオルガノポリシリコサンの硬化物（例えば、硬化性オルガノポリシリコサン組成物が架橋により硬化してなるゴム状のシリコーン弾性体（エラストマー）硬化物）であればその種類やグレード、製造方法等に何ら制限はなく、適宜なものを使用し得る。なお、この(C)成分における“球状”とは、角のないほぼ球形の粒状物を意味するもので、必ずしも真球状であることを意味しない。

【0025】具体的には、球状シリコーンエラストマー粒子として、特に限定されるものではないが、硬化性オルガノポリシリコサン組成物を230～300°Cのスプレードライヤーの中で硬化させ、粒状のシリコーンエラストマーを得る方法（特開昭59-96122号公報）、あるいは硬化性オルガノポリシリコサン組成物、例えばビニル基含有オルガノポリシリコサンとオルガノハイドロジエンポリシリコサンとからなる付加反応型のオルガノポリシリコサン組成物を水中に界面活性剤を用いてエマルジョン粒子が粒径20μm以下となるようにエマルジョン化し、付加反応用の白金系触媒を添加し、スプレードライ前又はスプレードライ終了までこのエ

マルジョン粒子中に含まれているオルガノポリシリコサンを硬化させる方法（特開昭62-257939号公報）などの方法によって得られたものを使用し得るが、特にビニル基含有オルガノポリシリコサンとオルガノハイドロジエンポリシリコサンとを界面活性剤を用いてエマルジョンとし、白金系触媒により付加反応させ硬化して製造されたものが好ましい。

【0026】なお、このエラストマー粒子として、その表面を予め又はその製造途中にシラン、シリコサン等で処理したものを使用することもできる（例えば、ゴム状のシリコーンエラストマー粒子の表面にシリコーン樹脂層（即ち、三次元網状構造のシリコーンレジン層）を形成したシリコーンゴム/レジン複合粒子など）。

【0027】球状シリコーンエラストマー粒子の使用量は、上記(A)成分のオルガノポリシリコサン100重量部に対して球状シリコーンエラストマー粒子を5～200重量部であり、特に10～150重量部とすることが好ましい。球状シリコーンエラストマー粒子の配合量が上記割合より少ないと、添加効果が得られず、上記割合を超えると硬化物の機械的強度が低下する。

【0028】本発明の(D)成分の導電性材料としては、導電性カーボンブラック、導電性亜鉛華、導電性酸化チタンのうち1種又は2種以上を併用することがよい。

【0029】ここで、導電性カーボンブラックとしては、通常導電性ゴム組成物に常用されているものが使用し得、例えばアセチレンブラック、コンダクティブファーネスブラック(CF)、スーパー・コンダクティブファーネスブラック(SCF)、エクストラコンダクティブ30ファーネスブラック(XCF)、コンダクティブ・チャンネルブラック(CC)、1,500°C程度の高温で熱処理されたファーネスブラックやチャンネルブラック等を挙げることができる。

【0030】具体的には、アセチレンブラックとしては電化アセチレンブラック（電気化学工業社製）、シャウニガンアセチレンブラック（シャウニガンケミカル社製）等が、コンダクティブファーネスブラックとしてはコンチネックスCF（コンチネンタルカーボン社製）、バルカンC（キャボット社製）等が、スーパー・コンダクティブファーネスブラックとしてはコンチネックスSCF（コンチネンタルカーボン社製）、バルカンSC（キャボット社製）等が、エクストラコンダクティブファーネスブラックとしては旭HS-500（旭カーボン社製）、バルカンXC-72（キャボット社製）等が、コンダクティブ・チャンネルブラックとしてはコウラックスL（デグッサ社製）等が例示され、また、ファーネスブラックの一種であるケッテンブラックEC又はケッテンブラックEC-600JD（いずれもケッテンブラックインターナショナル社製）を用いることもできる。

【0031】なお、これらのうちでは、アセチレンブラックが不純物含有量が少ない上、発達した二次ストラクチャー構造を有することから導電性に優れており、本発明において特に好適に用いられる。また、その卓越した比表面積から低充填量でも優れた導電性を示すケッテンブラックECやケッテンブラックEC-600JD等も好ましく使用できる。

【0032】上記(D)成分の導電性材料の配合量は、本シリコーンゴム組成物の硬化物層表面とこの硬化物層が形成される芯金との間の抵抗を $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10} \Omega$ 、特に $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8 \Omega$ とする量である。具体的には、上記導電性カーボンブラックの添加量は上述した(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.5~50重量部、特に1~20重量部とすることが好ましい。添加量が0.5重量部未満では所望の導電性を得ることができない場合があり、50重量部を超えると得られる硬化物層表面と芯金との間の電気抵抗が $10^3 \Omega$ 未満になる可能性があり、目的とする半導電領域とならないことがある。

【0033】また、導電性亜鉛華としては、具体的には、本荘ケミカル(株)製の導電性亜鉛華が好適に使用され、これを好ましくは30~300重量部、更に好ましくは50~250重量部を添加することにより硬化物層の体積抵抗率として $10^3 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、特に $10^5 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗を得ることができる。添加量が30重量部より少ないと導電性を得ることができない場合があり、一方、300重量部を超えると著しく力学特性を悪化させる場合があり、このため添加量を100~250重量部とすることが特に好ましい。

【0034】更に、導電性酸化チタンとしては、例えばET-500W(石原産業(株)製)を挙げることができる。この場合、基本組成は $TiO_2 \cdot SnO_2$ にSbをドープしたものとすることが好ましい。なお、添加量は上述した導電性亜鉛華の添加量と同様である。

【0035】(E)成分の付加反応触媒としては、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と1価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィンとの錯体、白金ビスマセトアセテート等の白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒等の白金族金属系触媒が挙げられる。なお、この付加反応触媒の配合量は触媒量であり、通常、金属分として(A)及び(B)成分の合計に対し0.5~1,000ppm、特に1~500ppm程度配合することが好ましい。

【0036】上記シリコーンゴム組成物には、必要に応じてシリカヒドロゲル(含水けい酸)、シリカエアロゲル(無水けい酸-煙霧質シリカ)等の補強性シリカ充填剤、クレイ、炭酸カルシウム、ケイソウ土、二酸化チタン等の充填剤、低分子シロキサンエステル、シラノール、例えばジフェニルシランジオール等の分散剤、酸化鉄、酸化セリウム、オクチル酸鉄等の耐熱性向上剤、接

着性や成形加工性を向上させるための各種カーボンファインクショナルシラン、難燃性を付与させるハロゲン化合物を添加混合してもよい。

【0037】本発明の液状シリコーンゴム組成物を硬化させてなるシリコーンゴム層としては、体積抵抗率が通常、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、より好ましくは $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の半導電領域の電気抵抗を有するものであることが、前記した芯金と硬化物層表面との間の所定の抵抗を有する半導電ロールを得る点で望ましい。

【0038】本発明の液状シリコーンゴム組成物は、成形性、作業性等の観点から25°Cでの粘度が100~100,000ポイズ(10~10,000Pa·s)、特に200~50,000ポイズ(20~5,000Pa·s)の範囲であることが好ましい。100ポイズ未満では半導電ロールとして必要なゴム弾性や強度が得られない場合があり、粘度が高すぎると、組成物の粘度が高いため、成形時に芯金の変形等の成形トラブルが発生する恐れがある上、成形条件を一定にするのが難しく、半導電領域で安定した電気抵抗率が得られない。

【0039】本発明の半導電ロールは、芯金に上記シリコーンゴム組成物の半導電性硬化物層(シリコーンゴム層)を形成するものであるが、この場合、芯金の材質、寸法等はロールの種類に応じて適宜選定し得る。また、シリコーンゴム組成物の成形、硬化法も適宜選定し得、例えば注入成形、移送成形、射出成形、コーティング等の方法によって成形でき、加熱により硬化される。

【0040】また、本発明の半導電ロールは、シリコーンゴム層の外周に更にフッ素樹脂層を設けてよい。この場合、フッ素系樹脂層は、フッ素系樹脂コーティング材やフッ素系樹脂チューブ等により形成され、上記シリコーンゴム層を被覆する。

【0041】ここでフッ素系樹脂コーティング材としては、例えばポリテトラフルオロエチレン樹脂(PTFE)のラテックスや、ダイエルラテックス(ダイキン工業社製、フッ素系ラテックス)等が挙げられる。また、フッ素系樹脂チューブとしては、市販品を使用し得、例えばポリテトラフルオロエチレン樹脂(PTFE)、テトラフルオロエチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂(PFA)、フッ化エチレン-ポリプロピレン共重合体樹脂(FEP)、ポリフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)、ポリフッ化ビニル樹脂等が挙げられるが、これらのうちで特にPFAが好ましい。

【0042】なお、この半導電性硬化物層(シリコーンゴム層)は、通常0.2~100mm、特に0.5~50mmの厚さに形成され、その表面と芯金との抵抗が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10} \Omega$ であることが有効であり、本発明のシリコーンゴム層は上記抵抗値の範囲において、電気抵抗のバラツキが2桁以内であるため、特に現像装置

における帶電ロール、転写ロール、現像ロール、紙送りロール等の半導電層として好適である。

【0043】

【発明の効果】本発明の半導電ロールは、半導電領域での電気抵抗率が成形条件によって左右されず、かつバラツキが極めて少なく安定していると共に、成形時に芯金の変形等の成形トラブルを引き起こさず、成形性、加硫特性及びゴム弾性に優れたものである。

【0044】

【実施例】以下、実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、以下の例において部は重量部を示す。

【0045】[実施例1、比較例1]両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン(重合度500)100部、比表面積が110m²/gである疎水化処理されたヒュームドシリカ(日本エロジル社製R-972)と球状シリコーンエラストマー粒子KMP594(粒子径3~10μm、信越化学工業社製)、及びアセチレンブラック(デンカブラックHS-100、電気化学工業(株)製)を表1に示す量プラネットリーミキサーに入れ、30分攪拌を続けた後、更に架橋剤として両末端及び側鎖にSi-H基を有するメチルハイドロジェンポリシロキサン(重合度17、Si-H基量0.0060mol/g)を1.7部、反応制御剤としてエチニルシクロヘキサノール0.05部、白金触媒(Pt濃度1%)0.1部を添加し、15分攪拌を続けてシリコーンゴム組成物を得た。

【0046】次に、直徑10mm×長さ300mmのアルミニウムシャフトの表面に付加反応型液状シリコーンゴム用プライマーNo.101A/B(信越化学工業社製)を塗布し、このアルミシャフトを金型内に固定し、上記シリコーンゴム組成物を金型内に10kg/cm²で充填し、150°Cで30分加熱硬化し、更に180°Cで2時間ポストキュアし、直徑20mmのシリコーンゴムロールを得た。成形時にアルミシャフトの変形等のトラブルは起こらず、また、得られたロールの面精度は十分高く、そのまま実際の使用に供することができた。このロールの硬さ及び電気特性を測定した結果を表1に示す。

【0047】電気特性は、図1に示すような幅7mmの電極3にロール1を接触させ、電極3とロール芯金2との間の抵抗を測定した。測定は軸方向に対して20点実施し、そのバラツキを評価した。測定電圧は100V、抵抗値測定器4は(株)アドバンテストデジタル超高抵抗計R8340を用いた。

【0048】[実施例2、3、比較例2]両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン(重合度500)100部、比表面積が110m²/gである疎水化処理されたヒュームドシリカ(日本エロジル社製R-972)と球状シリコーンエラストマ

ー粒子KMP594(粒子径3~10μm、信越化学工業社製)、及び導電性亜鉛華(本荘ケミカル(株)製)又は白色導電性酸化チタンET-500W(石原産業(株)製)を表1に示す量プラネットリーミキサーに入れ、30分攪拌を続けた後、更に架橋剤として両末端及び側鎖にSi-H基を有するメチルハイドロジェンポリシロキサン(重合度17、Si-H基量0.0060mol/g)を1.7部、反応制御剤としてエチニルシクロヘキサノール0.05部、白金触媒(Pt濃度1%)0.1部を添加し、15分攪拌を続けてシリコーンゴム組成物を得た。

【0049】次に、直徑10mm×長さ300mmのアルミニウムシャフトの表面に付加反応型液状シリコーンゴム用プライマーNo.101A/B(信越化学工業社製)を塗布し、内面をプライマー処理した厚さ50μmのPFAチューブとアルミシャフトとの間にこのシリコーンゴム組成物を金型内に5kg/cm²で充填し、150°Cで30分加熱硬化し、更に180°Cで2時間ポストキュアし、外径20mm×長さ250mmのPFA樹脂被覆シリコーンゴムロールを得た。成形時にアルミシャフトの変形等のトラブルは起こらず、また、得られたロールの面精度は十分高く、そのまま実際の使用に供することができた。このロールの硬さ及び電気特性を実施例1と同様の方法で測定した結果を表1に示す。

【0050】[比較例3]ジメチルシロキサン単位99.85モル%とメチルビニルシロキサン単位0.15モル%とからなる平均重合度が約8,000の室温で流动性のない生ゴム状のメチルビニルポリシロキサン100部、比表面積が110m²/gである疎水化処理されたヒュームドシリカ(日本エロジル社製R-972)と球状シリコーンエラストマー粒子KMP594(粒子径3~10μm、信越化学工業社製)、及びアセチレンブラック(デンカブラックHS-100、電気化学工業(株)製)を表1に示す量プラネットリーミキサーに入れ、30分攪拌を続けた後、更に有機過酸化物である2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサンを添加し、15分攪拌を続けてシリコーンゴム組成物を得た。

【0051】次に、直徑10mm×長さ300mmのアルミニウムシャフトの表面に過酸化物硬化型シリコーンゴム用プライマーNo.18B(信越化学工業社製)を塗布し、このアルミシャフトを金型内に固定し、上記シリコーンゴム組成物を金型内に80kg/cm²で充填し、180°Cで30分加熱硬化し、更に180°Cで2時間ポストキュアし、直徑20mmのシリコーンゴムロールを得たが、組成物粘度が高く、成形時にアルミシャフトが変形するトラブルがしばしば発生した。また、得られたロールは面精度が低く(面が粗く)、実際の使用には表面を研磨する必要があった。得られたロールの硬さ及び電気特性を実施例1と同様の方法で測定した結果を

11

12

表1に示す。
【0052】

*【表1】

*

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
配合部	R-972	5	8	8	5	8
	KMP594	20	30	50	2	20
	アセチレンブラック	3			3	4
	導電性亜鉛華		100		100	
ロール硬度(JIS A)	ET-500W			100		
		38	45	50	40	48
		$1 \times 10^5 \sim$ 1×10^6	$5 \times 10^6 \sim$ 7×10^7	$4 \times 10^6 \sim$ 5×10^7	$1 \times 10^6 \sim$ 1×10^8	$5 \times 10^6 \sim$ 1×10^9
抵抗(Ω)						
						$5 \times 10^6 \sim$ 1×10^7

表1に示す結果より、球状シリコーンエラストマー粒子を配合したもの（実施例1～3）は、該エラストマー粒子を配合しないものや少量配合したもの（比較例1, 2）に比べて、半導電領域においてより安定した電気抵抗値を示し、そのバラツキが1桁程度であることが確認された。また、ミラブルゴム（流動性のない生ゴム状のメチルビニルポリシロキサン）を用いた時（比較例3）と比較して、成形性に優れ、かつロールとしての性能も優れるものであった。

※【図面の簡単な説明】

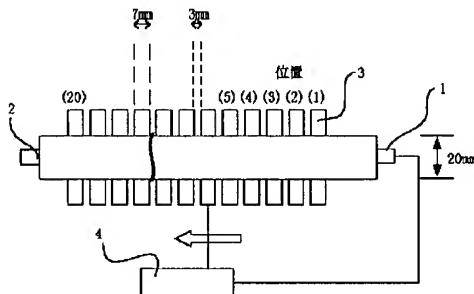
【図1】半導電ロールの電気特性を測定するために用いられた装置の概略図である。

【符号の説明】

- 1 ロール
- 2 芯金
- 3 電極
- 4 抵抗値測定器

※20

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号
H 01 B 1/20
1/24
//(C 08 L 83/07
83:05)

F I
H 01 B 1/20
1/24
C 08 L 83:05

テマコト¹ (参考)
Z
Z

(72) 発明者 中村 勉
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

Fターム(参考) 3J103 AA02 AA13 AA21 BA41 EA02
EA11 EA13 FA18 GA02 GA57
HA03 HA12 HA20 HA53
4J002 CP033 CP042 CP131 CP141
DA036 DA117 DD077 DE106
DE136 FA083 FB093 FB263
FD010 FD060 FD116 FD157
GM00 GQ02
5G301 DA15 DA18 DA25 DA60